

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-086861

(43)Date of publication of application : 30.03.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01G 45/00

H01M 4/02

(21)Application number : 09-240092

(71)Applicant : RES DEV CORP OF JAPAN

(22)Date of filing : 04.09.1997

(72)Inventor : SANO MITSURU

(54) BATTERY POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material having a low deterioration level by the charge/discharge cycle and easy to be composited by specifying the initial discharge capacity of a lithium-

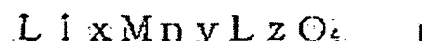
manganese compound oxide with a layered structure and the discharge capacity reduction factor at a 30-th cycle.

SOLUTION: This positive electrode active material of a battery is a lithium- manganese composite oxide with a layered structure expressed by formula I, where L indicates one or two or more kinds of elements selected from among metal elements and non-metal and single-metal elements of IIIB, IVB, VB, VIB groups in the periodic table, and (x), (y)

and (z) indicate the ranges expressed in equations II, III, IV, V. The initial discharge capacity is set to 100 mAh/g or above, and the discharge capacity reduction factor at a 30-th cycle in charges/discharges at 3.5-4.5 V is set to 13% or below. A material with a homogeneous composition is easy

to be composited, there is no using limit for the raw

material, a substitution product is easy to composite, and superior performance with a low deterioration level by charge/discharge cycles is obtained.



$$0 < x < 1.3 \quad II$$

$$1.0 < y \leq 2.0 \quad III$$

$$0 \leq z < 1.4 \quad IV$$

$$1.8 < y + z < 2.4 \quad V$$

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-86861

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月30日

(51) IntCl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

C 0 1 G 45/00

C 0 1 G 45/00

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

C

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-240092

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月4日

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 佐野 充

愛知県名古屋市東区平和が丘1-70 9-102

(74) 代理人 弁理士 西澤 利夫

(54) 【発明の名称】 電池正極活物質とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 均一組成の物質の合成が容易で、原料に使用制限がなく、置換体の合成が容易であり、充放電のサイクルによる劣化程度が小さい正極活物質を提供する。

【解決手段】 次式

$\text{Li}_x\text{MnyL}_z\text{O}_4$

(式中のLは、金属元素並びに周期律表 IIIB、IVB、VBおよびVIB族の非金属および単金属元素のうちより選択された1種または2種以上の元素を示し、x、yおよびzは次の範囲を示している。

$0 < x < 1.3$

$1.0 < y \leq 2.0$

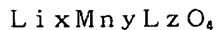
$0 \leq z < 1.4$

$1.8 < y + z < 2.4$)

で表わされる層状構造のリチウムマンガン系複合酸化物であって、初期放電容量が100mAh/g以上で、3.5~4.5Vでの充放電における30サイクル目の放電容量の低下率が13%以下であることとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式



(式中のLは、金属元素並びに周期律表 IIIB、IVB、VBおよびVIB族の非金属および単金属元素のうちより選択された1種または2種以上の元素を示し、x、yおよびzは次の範囲を示している。

$$0 < x < 1.3$$

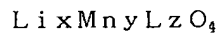
$$1.0 < y \leq 2.0$$

$$0 \leq z < 1.4$$

$$1.8 < y + z < 2.4$$

で表わされる層状構造のリチウムマンガン系複合酸化物であって、初期放電容量が100mAh/g以上で、3.5～4.5Vでの充放電における30サイクル目の放電容量の低下率が13%以下であることを特徴とする電池正極活物質。

【請求項2】 次式



(式中のLは、金属元素並びに周期律表 IIIB、IVB、VBおよびVIB族の非金属および単金属元素のうちより選択された1種または2種以上の元素を示し、x、yおよびzは次の範囲を示している。

$$0 < x < 1.3$$

$$1.0 < y \leq 2.0$$

$$0 \leq z < 1.4$$

$$1.8 < y + z < 2.4$$

で表わされる層状構造のリチウムマンガン系複合酸化物であって、リチウム、マンガンおよびL元素の各々の有機酸溶解性の塩もしくは酸化物が有機酸に溶解された後に、蒸発範囲酸素含有雰囲気下で焼成されてなることを特徴とする電池正極活物質。

【請求項3】 金属元素は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期律表のII、III、IV、VおよびVII族並びに希土類の元素から選択されたものである請求項1または2の電池正極活物質。

【請求項4】 有機酸がカルボン酸である請求項2または3の電池正極活物質。

【請求項5】 有機酸が酢酸である請求項4の電池正極活物質。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかの電池正極活物質の製造方法であって、リチウム、マンガンおよびL元素の各々の有機酸溶解性の塩もしくは酸化物を有機酸に溶解し、蒸発乾固した後に、必要に応じて仮焼し、次いで、酸素含有雰囲気下で焼成することを特徴とする電池正極活物質の製造方法。

【請求項7】 焼成は、600℃以上の温度で行う請求項6の正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、電池正極

活物質とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、二次電池の正極として期待されているリチウム系の非水電解質二次電池用正極活物質とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】従来より、小型軽量高性能化電池のひとつとして、充放電が可能であり、長時間にわたって電圧が持続するリチウムマンガン系電池が知られており、これに関連してさらなる長時間の電圧持続を可能とする非水電解質二次電池用正極活物質とその製造方法に多くの工夫がなされてきている。

【0003】この非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法としては、大別して、(ア)リチウム、マンガンなどの固体粉末を粉末状で混合しその混合物を焼成する方法、(イ)リチウム、マンガンなどの固体粉末をクエン酸-エチレングリコール溶液に溶解し、その溶解液を乾固させ焼成する方法、さらには特殊な方法として、(ウ)二酸化マンガんにリチウム塩を含浸させる方法などが知られている。

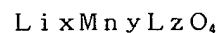
【0004】しかしながら、前記(ア)の方法においては、均一組成の物質の合成が非常に困難であり得られた電池の品質は高性能とはいえない。また、前記(イ)の方法においては、特殊な溶液を用いているために、原料に使用制限があり、汎用性に欠けているという問題がある。またさらに、(ウ)の方法においては、置換体の合成が困難であり、今後期待される超高性能な電池の開発には制約が大きいという問題がある。

【0005】このような問題点の他に、一般的な問題点として、リチウム系の非水電解質二次電池用の正極活物質として、 LiMn_2O_4 の組成に標準化されているこれまでのリチウムマンガン化合物そのものについては、充放電のサイクルによる劣化が著しいという大きな問題点が存在した。このことは、上記の合成方法とも密接に関連して、リチウムマンガン系化合物の組成やその結晶等の構造とその作用について依然として未解明の点が多く残されていることを意味している。

【0006】この出願の発明は、以上の通りの従来技術の状況を鑑みてなされたものであり、充放電のサイクルによる劣化程度が小さく、合成が容易で、原料に使用制限の少ない、優れた性能の、新しい非水電解質二次電池用の正極活物質とその製造方法を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、次式



(式中のLは、金属元素並びに周期律表 IIIB、IVB、VBおよびVIB族の非金属および単金属元素のうちより選択された1種または2種以上の元素を示し、x、yおよびzは次の範囲を示している。

【0008】

 $0 < x < 1.3$ $1.0 < y \leq 2.0$ $0 \leq z < 1.4$ $1.8 < y + z < 2.4$

で表わされる層状構造のリチウムマンガン系複合酸化物であって、初期放電容量が100mAh/g以上で、3.5～4.5Vでの充放電における30サイクル目の放電容量の低下率が13%以下であることを特徴とする電池正極活物質（請求項1）を提供する。

【0009】また、この出願の発明は、次式

 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{L}_z\text{O}_4$

（式中のLは、金属元素並びに周期律表 IIIB、IVB、VBおよびVIB族の非金属および単金属元素のうちより選択された1種または2種以上の元素を示し、x、yおよびzは次の範囲を示している。

【0010】

 $0 < x < 1.3$ $1.0 < y \leq 2.0$ $0 \leq z < 1.4$ $1.8 < y + z < 2.4$

で表わされる層状構造のリチウムマンガン系複合酸化物であって、リチウム、マンガンおよびL元素の各々の有機酸溶解性の塩もしくは酸化物が有機酸に溶解された後に、蒸発範囲酸素含有雰囲気下で焼成されてなることを特徴とする電池正極活物質（請求項2）も提供する。

【0011】さらに、この出願の発明は、その態様として、金属元素は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期律表のII、III、IV、VおよびVIII族並びに希土類の元素から選択されたものである電池正極活物質（請求項3）、有機酸がカルボン酸であること（請求項4）、有機酸が酢酸であること（請求項5）も提供する。そしてまた、この出願の発明は、以上の電池正極活物質の製造方法であって、リチウム、マンガンおよびL元素の各々の有機酸溶解性の塩もしくは酸化物を有機酸に溶解し、蒸発乾固した後に、必要に応じて仮焼し、次いで、酸素含有雰囲気下で焼成することを特徴とする電池正極活物質の製造方法（請求項6）と、焼成は、600℃以上の温度で行う上記の正極活物質の製造方法（請求項7）等も提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】この発明は、発明者による検討の結果、従来までの技術とは本質的に相違する発想とアプローチとによって高性能な非水電解質二次電池用の正極活物質を得ることを可能にしている。すなわち、この発明においては、前記のとおりの特有の組成と層状構造を持つ活物質が提供され、このものは、たとえば室温（約25℃）で使用した場合に、初期放電容量が100mAh/g以上、さらには110mAh/g以上であって、3.5～4.5Vでの充放電における30サイクル目の

放電容量の低下率が13%以下、さらには5%以下のものとして特定されるものである。

【0013】化学組成としては、 LiMn_2O_4 が基準型として考慮されるが、この発明においては、Li、MnおよびL元素の組合わせとして様々に考慮されることになる。金属元素としては、たとえばMg、Cu、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zn、La、Y等の各種のものが、また非金属、半金属の元素としては、Si、Ge、B等々のものが適宜に考慮されることになる。

【0014】そして、この出願の発明においては、何よりも、その合成において、リチウム、マンガンおよびL元素のいずれのものも有機酸可溶性塩を原料とし、このものを有機酸に溶解させることを一つの大きな特徴としている。この場合の有機酸可溶性の塩もしくは酸化物は、有機酸に溶解する各種の無機塩あるいは有機塩、または酸化物であってよい。そして有機酸としてはカルボン酸、なかでも低級脂肪族カルボン酸としての酢酸が最も好ましいものとしてある。なお、溶解は、本質的にはこの有機酸だけを用いて行われることになる。もちろん、その作用を阻害しない他の溶媒、たとえば水、メタノール等が用いられてもよい。

【0015】酢酸等を用いているために、この発明では、（1）原料として種々の塩を使用でき、特殊な薬品などを使わず、また、（2）種々の LiMn_2O_4 の金属置換体が容易に合成され、（3）均一組成となった溶液を加熱焼成するだけで、操作が簡単であるといった特徴をもつことになる。またさらに、（4）反応の過程で環境を汚す物質を排出せず、具体的には、ほとんどの排出物質が二酸化炭素や水である。そして、（5）合成された物質の性能（容量やサイクル特性）が、非常に優れている。

【0016】この発明において、リチウム（Li）の原料塩としての有機酸可溶性塩には、水酸化物、あるいは炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩などを用いることができ、マンガン（Mn）の原料としての有機酸可溶性塩には、炭酸マンガン、あるいは酢酸塩、硝酸塩など、およびL元素では原料としての有機酸可溶性塩には、酢酸に溶ける酸化物、水酸化物、あるいは炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩などを用いることができる。

【0017】またこの発明においては、これらが酢酸等の溶液となることにより、混じり合った均一な組成となり、この溶液を蒸発乾固させたものを加熱焼成することによりマンガンの主成分とする層状構造の複合酸化物が容易に得られる。蒸発乾固後の処理については、空气中または他の酸素含有雰囲気中で仮焼成後、空气中または他の酸素含有雰囲気中で600℃以上の温度、より好ましくは650～775℃程度の温度で加熱焼成することが適宜である。

【0018】600℃未満、特に650℃未満や、77

5℃を超えた温度では、均一組成として優れた性能を有する層状構造の複合酸化物は得られにくい。図1はこの発明の正極活物質を用いた電池の一例を示したものであり、たとえば、この図1に示したように、ステンレス製密口板(1)、ガスケット(2)、ステンレス製正極ケース(3)、リチウム負極(4)およびポリプロピレン製微孔製セパレータ(5)とともに、この発明の正極活物質を用いた正極合剤ペレット(6)が用いられた構造となる。

【0019】以下、実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。もちろん、この発明は、以下の例により限定されるものではない。

【0020】

【実施例】

実施例1.

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ なる一般式の x が1.0となるように、出発物質として Li_2CO_3 を0.125モルを酢酸100mlに加え、加熱して溶解させた。水100mlを加えたその溶液に $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を0.5モルを加え、さらに、これを100℃～200℃で攪拌しながら加熱して蒸発乾固させた。そして、これを酸化的雰囲気中において380℃で2時間加熱焼成した。

【0021】その焼成物を十分に粉碎混合し、酸化的雰囲気中において焼成炉で725℃、24時間焼成後、1時間あたり60℃の速度で300℃になるまで降温し、その後自然冷却して取り出し乳鉢で粉碎した。得られた正極活物質は、X線回折によりASTMの各プロファイルとよく一致しており、 LiMn_2O_4 のスピンネル構造を維持していることが確認された。

【0022】この粉碎物85重量部に導電剤としてアセチレンブラックを10重量部と、結着剤としてポリ4フッ化エチレン5重量部を加え、これを十分に混練した。そして、その正極合剤を20mg秤量して錠剤成形機に入れ、0.5トン/cm²で加圧し正極とした。一方、負極にはリチウム金属を用い、セパレーターにはポリプロピレンのマイクロポラスセパレーターおよびポリプロピレンの不織布を重ねて用いた。

【0023】電解液には、プロピレンカーボネート(PC)とジメトキシエタン(DME)をそれぞれ体積比1:1で混合してなる有機溶媒に電解質として過塩素酸リチウムを1モル/リットルで溶解したものをを用いた。以上により、図1のような、外径20.0mm、高さ2.5mmの電池を作製した。作製した電池の0.5mA/cm²の放電電流密度での各終止電圧までのセル放電容量と、3.5～4.5Vでの充放電での30サイクル目の放電容量の低下率を表1に示した。また、この表1には、X線回折より得られた結果から、結晶構造が立方晶であるこの発明の化合物のサイズを格子定数として示した。

【0024】この発明の正極活物質を用いた電池は非常

に性能がよく、充放電サイクルによる劣化程度が非常に小さいことがわかる。

実施例2.

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ なる一般式の x が1.03となるように、出発物質として Li_2CO_3 を0.1288モルを酢酸100mlに加え、加熱して溶解させた。

【0025】水100mlを加えたその溶液に $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を0.5モルを加え、さらに、これを100℃～200℃で攪拌しながら加熱して、蒸発乾固させた。そして、これを酸化的雰囲気中において380℃で2時間加熱焼成した。その焼成物を十分に粉碎混合し、酸化的雰囲気中において焼成炉で725℃、24時間焼成後、1時間あたり60℃の速度で300℃になるまで降温し、その後自然冷却して取り出し、乳鉢で粉碎した。

【0026】得られた正極活物質は、X線回折によりASTMの各プロファイルとよく一致しており、 LiMn_2O_4 のスピンネル構造を維持していることが確認された。この粉碎物85重量部に導電剤としてアセチレンブラックを10重量部と結着剤としてポリ4フッ化エチレン5重量部を加え、これを十分に混練した。そして、その正極合剤を20mg秤量して、錠剤成形機に入れ、0.5トン/cm²で加圧し正極とした。

【0027】負極には実施例1と同様のものをを用い、実施例1と同様の電池を作製した。作製した電池の0.5mA/cm²の放電電流密度での各終止電圧までのセル放電容量と、3.5～4.5Vでの充放電での30サイクル目の放電容量の低下率を表1に示した。この発明の正極活物質を用いた電池は非常に性能がよく、充放電サイクルによる劣化程度が非常に小さいことがわかる。

【0028】実施例3.

$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ となるように、出発物質として Li_2CO_3 を0.125モルを酢酸100mlに加え、加熱して溶解させた。水100mlを加えたその溶液に $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を0.475モルと $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ を0.025モル加えた。

【0029】これを100℃～200℃で攪拌しながら加熱して、蒸発乾固させた。これを酸化的雰囲気中において380℃で2時間加熱焼成した。これを十分に粉碎混合し、酸化的雰囲気中において焼成炉で725℃、24時間焼成後、1時間あたり60℃の速度で300℃になるまで降温し、その後自然冷却して取り出し、乳鉢で粉碎した。

【0030】得られた正極活物質は、X線回折によりASTMの各プロファイルとよく一致しており、 LiMn_2O_4 のスピンネル構造を維持していることが確認された。この粉碎物85重量部に導電剤としてアセチレンブラックを10重量部と結着剤としてポリ4フッ化エチレン5重量部を加え、これを十分に混練した。そして、その正極合剤を20mg秤量して、錠剤成形機に入れ、

0.5トン/cm²で加圧し正極とした。

【0031】負極には実施例1と同様のものを用い、実施例1と同様の電池を作製した。作製した電池の0.5mA/cm²の放電電流密度での各終止電圧までのセル放電容量と、3.5～4.5Vでの充放電での30サイクル目の放電容量の低下率を表1に示した。この発明の正極活物質を用いた電池は非常に性能がよく、充放電サイクルによる劣化程度が非常に小さいことがわかる。

【0032】図2は、この実施例3の正極活物質を用いた電池を、25℃および55℃の温度でサイクル試験した結果である。なお、この場合の電池には、電解液として、二次電池用の電解液である1MLiPF₆EC（エチレンカーボネート）とDMC（ジメチルカーボネート）を1：2で混合したものを使用した。すなわち、この電池は、初期放電容量が117mA/gであり、50サイクル目でも、その放電容量は25℃で113mA/g（低下率3.4%）、55℃でも100mA/g（低下率14.5%）と高い性能を有していることが確認された。

【0033】実施例4

Li_{1.0}Mn_{1.9}Cr_{0.1}O₄となるように、出発物質としてLi₂CO₃を0.125モルを酢酸100mlに加え、加熱して溶解させた。水100mlを加えたその溶液にMn(CH₃COO)₂を0.475モルとCo(CH₃COO)₂を0.025モル加えた。

【0034】これを100℃～200℃で攪拌しながら加熱して、蒸発乾固させた。これを酸化的雰囲気中において380℃で2時間加熱焼成した。これを十分に粉碎混合し、酸化的雰囲気中において焼成炉で725℃、24時間焼成後、1時間あたり60℃の速度で300℃になるまで降温し、その後自然冷却して取り出し、乳鉢で粉碎した。

【0035】得られた正極活物質は、X線回折によりASTMの各プロファイルとよく一致しており、LiMn₂O₄のスピネル構造を維持していることが確認された。この粉碎物85重量部に導電剤としてアセチレンブラックを10重量部と結着剤としてポリ4フッ化エチレン5重量部を加え、これを十分に混練した。そして、その正極合剤を20mg秤量して、錠剤成形機に入れ、0.5トン/cm²で加圧し正極とした。

【0036】負極には実施例1と同様のものを用い、実施例1と同様の電池を作製した。作製した電池の0.5mA/cm²の放電電流密度での各終止電圧までのセル放電容量と、3.5～4.5Vでの充放電での30サイクル目の放電容量の低下率を表1に示した。この発明の正極活物質を用いた電池は非常に性能がよく、充放電サイクルによる劣化程度が非常に小さいことがわかる。

【0037】実施例5

Li_{1.0}Mn_{1.9}Fe_{0.1}O₄となるように、出発物質としてLi₂CO₃を0.125モルを酢酸100ml

に加え、加熱して溶解させた。水100mlを加えたその溶液にMn(CH₃COO)₂を0.475モルと合成直後のFe(OH)₃を0.025モルを加えた。これを100℃～200℃で攪拌しながら加熱して、蒸発乾固させた。これを酸化的雰囲気中において380℃で2時間加熱焼成した。これを十分に粉碎混合し、酸化的雰囲気中において焼成炉で725℃、24時間焼成後、1時間あたり60℃の速度で300℃になるまで降温し、その後自然冷却して取り出し、乳鉢で粉碎した。

【0038】この粉碎物85重量部に導電剤としてアセチレンブラックを10重量部と結着剤としてポリ4フッ化エチレン5重量部を加え、これを十分に混練した。そして、その正極合剤を20mg秤量して、錠剤成形機に入れ、0.5トン/cm²で加圧し正極とした。負極は実施例1と同様のものを用い、実施例1と同様の電池を作製した。

【0039】作製した電池の0.5mA/cm²の放電電流密度での各終止電圧までのセル放電容量と、3.5～4.5Vでの充放電での30サイクル目の放電容量の低下率を表1に示した。この発明の正極活物質を用いた電池は非常に性能がよく、充放電サイクルによる劣化程度が非常に小さいことがわかる。

【0040】実施例6～8

実施例1と同様にして、正極活物質として

LiMn_{1.9}Mg_{0.1}O₄、

LiMn_{1.9}Si_{0.1}O₄、

Li_{1.05}Mn₂O₄

の各々を合成し、電池を作製し、放電容量を評価した。

【0041】作製した電池の0.5mA/cm²の放電電流密度での各終止電圧までのセル放電容量と、3.5～4.5Vでの充放電での30サイクル目の放電容量の低下率を表1に示した。この発明の正極活物質を用いた電池は非常に性能がよく、充放電サイクルによる劣化程度が非常に小さいことがわかる。

【0042】図3は、この実施例8の正極活物質（Li_{1.05}Mn₂O₄）を用いた電池（二次電池用電解液を使用）について、実施例3の電池に行ったのと同様の方法で、100サイクル目まで試験した結果である。この電池は、25℃で試験した場合、初期放電容量が120mA/gであり、100サイクル目でもその放電容量は102mA/g（低下率15.0%）と高い性能を維持していた。また、55℃で試験した場合には、初期放電容量が117mA/gであるのに対し、100サイクル目での放電容量は84mA/gと低下したが、この55℃においても30サイクル目では約100mA/g程度の放電容量を維持しており、充放電サイクルによるその劣化程度が十分に低いことが確認された。

【0043】

【表1】

化合物	初期放電容量 mAh/g	30サイクル目の 放電容量 mAh/g	低下率 %	格子定数 Å
1 LiMn_2O_4	124.2	112.5	9.4	8.240
2 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$	137.3	122.9	10.5	8.236
3 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	119.2	115.6	3.0	8.238
4 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$	117.8	113.4	3.7	8.226
5 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$	116.0	110.9	4.4	8.241
6 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$	104.1	101.2	2.8	8.228
7 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_4$	113.8	99.9	12.2	8.249
8 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$	124.0	117.9	4.9	8.234

・充放電は3.5 Vから4.5 Vの間で行った。

【0044】実施例9

$\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.9}\text{B}_{0.1}\text{O}_4$ となるように、出発物質として Li_2CO_3 を0.125モルを酢酸100mlに加え、加熱して溶解させた。水100mlを加えたその溶液に $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を0.475モルと B_2O_3 を0.0125モルを加えた。

【0045】これを100℃～200℃で攪拌しながら加熱して、蒸発乾固させた。これを酸化的雰囲気中において380℃で2時間加熱焼成した。これを十分に粉碎混合し、酸化的雰囲気中において焼成炉で725℃、24時間焼成後、1時間あたり60℃の速度で300℃になるまで降温し、その後自然冷却して取り出し、乳鉢で粉碎した。

【0046】この粉碎物85重量部に導電剤としてアセチレンブラックを10重量部と結着剤としてポリ4フッ化エチレン5重量部を加え、これを十分に混練した。そして、その正極合剤を20mg秤量して、錠剤成形機に入れ、0.5トン/cm²で加圧し正極とした。負極は実施例1と同様のものを用い、実施例1と同様の電池を作製した。

【0047】作製した電池の0.5mA/cm²の放電電流密度での各終止電圧までのセル放電容量試験からは、この電池は非常に性能がよく、充放電サイクルによ

る劣化程度が非常に小さいことが確認された。

【0048】

【発明の効果】以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、均一組成の物質の合成が容易で、原料に使用制限がなく、置換体の合成が容易であり、充放電のサイクルによる劣化程度が小さい、優れた性能の正極活物質を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の正極活物質を用いた電池の構成を例示した一部断面図である。

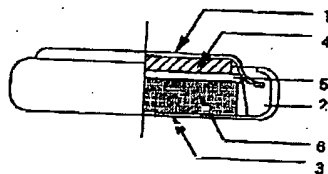
【図2】実施例3の正極活物質を用いた電池を、25℃および55℃の温度でサイクル試験した結果を示すグラフ図である。

【図3】実施例8の正極活物質を用いた電池を、25℃および55℃の温度でサイクル試験した結果を示すグラフ図である。

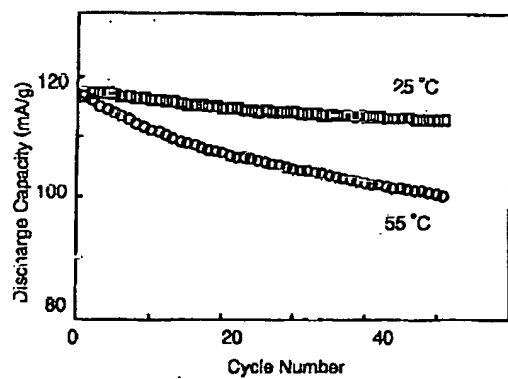
【符号の説明】

- 1 ステンレス製封口板
- 2 ガスケット
- 3 ステンレス製正極ケース
- 4 リチウム負極
- 5 ポリプロピレン製微孔製セパレータ
- 6 正極合剤ペレット

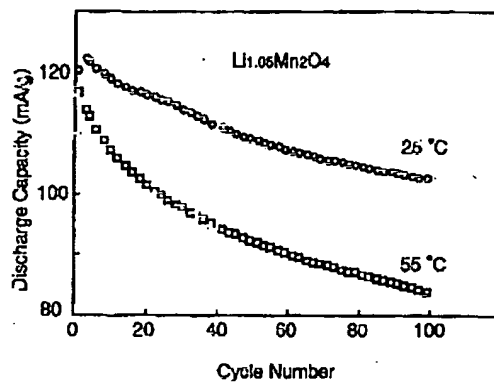
【図1】



【図2】



【図3】



THIS PAGE BLANK (USPTO)